

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 81 06319**

---

⑤4 Procédé de préparation de *n*-octadiénol.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 07 C 33/02; B 01 J 31/28; C 07 C 29/36.

⑫2 Date de dépôt..... 30 mars 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Japon, 28 mars 1980, n° 40989/80; 11 avril 1980, n° 48256/80;  
26 janvier 1981, n° 10560/81.

④1 Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 2-10-1981.

---

⑦1 Déposant : Société dite : KURARAY CO., LTD., résidant au Japon.

⑦2 Invention de : Noriaki Yoshimura et Masuhiko Tamura.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : André Netter, conseil en brevets d'invention,  
40, rue Vignon, 75009 Paris.

L'invention est relative à un procédé de préparation de n-octadiénol par réaction de butadiène et d'eau. Le n-octadiénol est utile en tant qu'intermédiaire pour des agents de modification de résines synthétiques, des produits chimiques agricoles, des médicaments, des parfums et autres. Plus particulièrement, le n-octanol qui est obtenu par réduction du n-octadiénol est un matériau de départ important pour la préparation de phtalate de di-n-octyle qui est couramment utilisé en tant que plastifiant pour le chlorure de polyvinyle et les polymères analogues. Le phtalate de di-n-octyle est de qualité supérieure en ce qui concerne diverses performances de base, par rapport au phtalate de dioctyle utilisé de façon courante, dérivé du 2-éthylhexanol. Néanmoins, le phtalate de di-n-octyle n'a pas encore été utilisé à une grande échelle en tant que plastifiant étant donné qu'il n'y a aucun procédé commercial établi pour préparer à bon marché son matériau de départ, à savoir le n-octanol.

Il est ainsi proposé de préparer du n-octanol en faisant réagir du butadiène avec de l'eau, en présence d'un catalyseur au palladium, pour synthétiser le n-octadiénol, après quoi on réalise une hydrogénation du n-octadiénol (par exemple Brevet Etats-Unis No 3 670 032). Cependant, selon le procédé décrit dans le Brevet Etats-Unis No 3 670 032, aussi bien la vitesse de formation du n-octadiénol que la sélectivité à l'égard de ce composé sont extrêmement faibles, de sorte que le procédé n'est pas approprié pour une fabrication commerciale de n-octanol. On sait déjà que la vitesse de formation de l'octadiénol peut être augmenté en ajoutant du dioxyde de carbone au système de réaction ci-dessus (Brevet britannique No 1 307 101, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 330 (1971), etc.). Cependant, comme on peut le voir de la description donnée dans Chem. Commun., 330 (1971), le procédé décrit dans ces articles souffre d'un inconvénient qu'on peut qualifier de fatal en ceci que, lorsque la quantité d'une phosphine ajoutée en tant que ligand pour conserver la vie du catalyseur est supérieure à 5 moles/atome-gramme de palladium, la vitesse de réaction et la sélectivité décroissent d'une manière brutale. Etant donné que le palladium est un métal extrêmement cher, il est essentiel

pour la fabrication à échelle commerciale de n-octadiénol par la réaction de butadiène avec de l'eau, de maintenir l'activité du catalyseur stable pendant une période prolongée. Afin de stabiliser l'activité catalytique, une addition de la phosphine en excès est nécessaire, mais une telle addition excessive de phosphine conduit à des résultats insatisfaisants en ce que, comme mentionné ci-dessus, aussi bien la vitesse de formation et la sélectivité pour le n-octadiénol, sont diminuées. En outre, dans des procédés de synthèse de n-octadiénol qui ont été proposés jusqu'à maintenant, le n-octadiénol est généralement isolé par distillation directe à partir du mélange réactionnel et le résidu de distillation contenant les constituants du catalyseur est recyclé vers le système réactionnel. Cependant, conformément à l'étude détaillée faite par la Demanderesse, et comme suggéré dans le Brevet Etats-Unis No 3 670 032, on constate que le catalyseur au palladium montre une tendance à la détérioration ou à la métallisation à une température de distillation supérieure à 120°C. La détérioration et la métallisation du catalyseur au palladium constituent des problèmes sérieux d'un point de vue commercial, étant donné que ceci a pour résultat non seulement une diminution de l'activité catalytique mais rend sensiblement impossible une réutilisation continue du catalyseur. Afin de supprimer la détérioration et la métallisation du catalyseur au palladium, il est nécessaire de réaliser une distillation des produits à partir du mélange réactionnel à une température de 120°C ou inférieure mais, dans de tels cas, d'autres problèmes peuvent se poser tels que la formation de sous-produits à point d'ébullition élevé comprenant l'éther octadiényle dans le système de réaction et une diminution dans le rendement en n-octadiénol de la distillation.

Un autre procédé pour isoler l'octadiénol qui ne fait pas appel à une distillation directe du mélange réactionnel est suggéré dans le Brevet Etats-Unis No 4 142 060, dans lequel est décrite une synthèse de n-octadiénol réalisée dans de l'eau en tant que solvant. Dans ce cas, le produit peut être facilement séparé du milieu réactionnel étant donné que le catalyseur est dissous principalement dans l'eau utilisée

comme solvant. Cependant, ce procédé présente un inconvénient sérieux résidant dans le fait que la vitesse de réaction est extrêmement faible en raison de la très faible solubilité du butadiène dans l'eau et dans le fait que la sélectivité à l'égard du n-octadiénol est également faible. De plus, quand la réaction est effectuée dans le mélange du solvant organique et d'eau, comme décrit dans le Brevet Etats-Unis No 4 142 060, afin d'améliorer la vitesse de réaction, soit le mélange réactionnel forme un système homogène dans lequel il est impossible de séparer le n-octadiénol du catalyseur, soit, même dans le cas où le mélange réactionnel forme un système hétérogène, la réutilisation du catalyseur au palladium est sensiblement impossible étant donné que de grandes quantités du catalyseur au palladium et du solvant sont transférées dans la couche d'octadiénol. En outre, comme précédemment mentionné, quand la phosphine est ajoutée en excès important par rapport au palladium, afin de stabiliser le catalyseur au palladium, aussi bien la vitesse que la sélectivité de la réaction diminuent fortement. Ce problème n'est résolu en aucune façon dans le procédé proposé par le Brevet Etats-Unis No 4 142 060.

Ainsi, afin de donner une réelle valeur industrielle au procédé de synthèse de n-octadiénol par réaction de butadiène et d'eau en présence d'un catalyseur au palladium, il est essentiel de résoudre les différents problèmes suivants :

- 1) améliorer la vitesse et la sélectivité de la réaction pour les porter à des niveaux acceptables d'un point de vue commercial;
- 2) maintenir la durée de vie du catalyseur sur une période de temps plus importante;
- 3) isoler le produit à partir du milieu réactionnel et recycler le catalyseur sans diminution de l'activité catalytique.

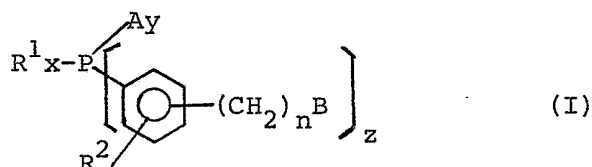
La Demanderesse a fait une étude détaillée, basée sur ces points de vue, de la synthèse de n-octadiénol par réaction de butadiène et d'eau en présence d'un catalyseur au palladium, et a trouvé que les différents problèmes mentionnés ci-dessus peuvent être résolus par un procédé selon lequel on effectue la réaction de butadiène et d'eau dans une solution aqueuse de sulfolane présentant un rapport pondéral eau/sulfolane de 20/80 à 70/30 en présence d'une phosphine monodentée

de structure particulière, on soumet le milieu réactionnel à une extraction par solvant et on recycle le résidu d'extraction contenant les constituants catalyseurs vers la première étape, c'est-à-dire la réaction de butadiène et d'eau.

Ainsi, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

i) on fait réagir du butadiène avec de l'eau dans une solution aqueuse de sulfolane présentant un rapport pondéral eau/sulfolane compris dans le domaine 20/80 à 70/30 et contenant des ions carbonate et/ou bicarbonate en présence :

(A) de palladium ou d'un composé de palladium; (B) d'une phosphine monodentée de formule :



dans laquelle  $\text{R}^1$  est un radical hydrocarboné aliphatique, alicyclique ou aromatique substitué ou non-substitué de 1 à 8 atomes de carbone;  $\text{R}^2$  est de l'hydrogène, un radical méthyle, nitro, cyano, méthoxy ou un atome d'halogène;  $n$  est 0 ou 1,  $x$  est 0, 1 ou 2, et  $y$  et  $z$  sont chacun 0, 1, 2 ou 3, à condition que  $y$  et  $z$  ne soient pas chacun égaux à 0 et que  $x+y+z=3$ ;

A est  $-\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOM}}{\text{C}}}$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOM}$ ,  $-\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CHN}}{\text{C}}}\begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}\begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$ ,

un carbonate ou bicarbonate de  $-\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CHN}}{\text{C}}}\begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$ , ou un carbonate

ou bicarbonate de  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}\begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$ , et B est  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{COOM}$ ,

$-\text{N}\begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$  ou un carbonate ou bicarbonate de  $-\text{N}\begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$  (où  $\text{R}^3$  et  $\text{R}^4$

sont chacun un radical méthyle, éthyle ou n-propyle et M est un métal alcalin),

dans une quantité d'au moins 6 moles/atome-gramme de palladium et (C) une amine tertiaire monodentée ayant une constante basique (pKa) de 7 ou plus, en une quantité de 1 à 50% en

volume basée sur le sulfolane, pour former du n-octadiénol;

ii) on soumet au moins une partie du milieu réactionnel obtenu après l'étape i) à une extraction avec un hydrocarbure aliphatique saturé, un hydrocarbure monocycléfinique ou un  
5 hydrocarbure alicyclique; et

iii) on recycle au moins en partie le résidu d'extraction obtenu après l'étape ii) et qui contient les constituants catalyseurs vers l'étape i).

Par le procédé selon l'invention, on produit du n-octa-  
10 diénol avec une vitesse de formation élevée et avec une sélectivité élevée, même si la phosphine est ajoutée en excès important par rapport au palladium. L'activité catalytique peut être maintenue stable sur une période de temps prolongée étant  
15 donné que la phosphine peut être ajoutée en excès important par rapport au palladium. Egalement avec le procédé selon l'invention, non seulement le n-octadiénol peut être séparé très facilement et de façon très efficace du milieu réactionnel mais la dissolution du palladium et de la phosphine dans la  
20 couche de l'agent d'extraction, dissolution qui constitue un problème industriel du procédé d'extraction, est supprimée ou ramenée à une très faible valeur. En outre, conformément au présent procédé, le catalyseur peut être réutilisé en recyclant le résidu d'extraction obtenu dans l'étape d'extraction et qui  
25 contient les constituants catalyseurs jusqu'à l'étape de synthèse du n-octadiénol et, en conséquence, la préparation de n-octadiénol par réaction de butadiène et d'eau peut être conduite, dans l'ensemble, de façon extrêmement avantageuse du point de vue commercial.

La Demanderesse a trouvé que, dans la réaction de l'étape  
30 i) du procédé selon l'invention, l'utilisation d'une solution aqueuse de sulfolane présentant un rapport pondéral eau/sulfolane de 20/80 à 70/30 en tant que milieu de réaction et d'une phosphine monodentée présentant la structure particulière ci-dessus décrite  
35 en tant que ligand, offre de nombreux avantages à la synthèse du n-octadiénol, avantages qui seront mentionnés ci-après, par contraste avec l'utilisation d'autres milieux réactionnels utilisés pour les synthèses de n-octadiénol selon l'art antérieur

tels que des solutions aqueuses de t-butanol, tétrahydrofurane, acétone, dioxane, N-méthylpyrrolidone, acétonitrile, diméthylsulfoxyde et diméthylformamide, etc., ou en contraste avec l'utilisation d'eau seule.

5           1) En effectuant la réaction dans une solution aqueuse de sulfolane contenant une amine tertiaire mono-dentée de constante de basicité (pKa) de 7 ou davantage, la vitesse de réaction peut être augmenté de façon significative, la sélectivité à l'égard du n-octadiénol étant maintenue au niveau élevé de 90% ou  
10 davantage.

Au contraire, si on utilise tout autre milieu réactionnel, l'addition de l'amine tertiaire ne peut apporter aucun effet sur l'accélération de la réaction. Par exemple, comme indiqué dans le Tableau 7 du Brevet britannique  
15 No 1 307 101, l'addition de triéthylamine (pKa = 10,67) à un tel système réactionnel a pour résultat une diminution significative de la vitesse de réaction et de la sélectivité.

2) Dans la réaction dans une solution aqueuse de sulfolane, même si la phosphine est ajoutée en un excès important de  
20 l'ordre de 10 moles ou plus par atome-gramme de palladium, le taux de diminution de la vitesse de réaction est très faible et le n-octadiénol peut être obtenu avec une sélectivité élevée d'au moins 90%. Dans le cas où l'on utilise d'autres milieux de réaction, comme il ressort de J. Chem. Soc., Chem. Commun.,  
25 330 (1971) et du Brevet britannique No 1 307 101 (Tableau 5), l'addition de la phosphine en tant que ligand au système réactionnel dans une quantité telle que requise pour maintenir stable l'activité du catalyseur au palladium, entraîne non  
30 seulement une diminution de la vitesse de réaction mais également une augmentation de la proportion de 3-octadiénol (un alcool secondaire) formé en tant que sous-produit. En conséquence, la sélectivité à l'égard du n-octadiénol est aux alentours de 75% ou moins.

3) Conformément au procédé selon l'invention, quand la  
35 réaction est effectuée dans une solution aqueuse de sulfolane contenant une grande proportion d'eau, le mélange réactionnel forme un système hétérogène dans lequel la réaction se déroule dans des conditions telles que le butadiène est séparé des

autres constituants. Néanmoins, le n-octadiénol désiré est produit à une vitesse de formation élevée, satisfaisante. Une telle réaction dans une condition hétérogène permet une extraction facile du produit à partir du milieu réactionnel. Dans le Brevet Etats-Unis No 3 670 032 et dans le Brevet britannique No 1 307 101, il est suggéré, étant donné que dans la réaction en un système hétérogène le catalyseur au palladium et le butadiène sont préférentiellement dissous dans la couche organique, la vitesse de réaction étant alors diminuée de façon significative, qu'une petite quantité d'eau soit utilisée avec un solvant organique, dans une quantité appropriée pour maintenir homogène le milieu réactionnel. Dans un tel cas, cependant, le produit doit ultérieurement être isolé par distillation directe du milieu réactionnel contenant le catalyseur et une telle distillation entraîne une diminution de l'activité catalytique.

4) Le sulfolane présente une stabilité chimique extrêmement bonne, même dans une solution aqueuse contenant un composé basique, par comparaison à d'autres solvants fortement polaires, et supporte une utilisation continue pendant une période de temps prolongée.

La solution aqueuse de sulfolane offre non seulement les avantages décrits en 1) à 4) ci-dessus, mais permet une séparation facile du produit à partir du milieu réactionnel, par extraction. Ainsi, par l'utilisation combinée d'une solution aqueuse de sulfolane et d'une phosphine monodentée de formule (I), le catalyseur au palladium et le sulfolane deviennent sensiblement insolubles dans l'agent d'extraction et les pertes en catalyseur au palladium, en phosphine, en amine tertiaire et en sulfolane, dues à leur dissolution dans la couche de l'agent d'extraction, deviennent suffisamment faibles pour être négligées.

Etant donné que le problème de la détérioration et de la métallisation du catalyseur au palladium, dû à la chaleur et à la formation de sous-produits à point d'ébullition élevé, peut être résolu par l'adoption d'un processus d'extraction, l'activité catalytique peut être maintenue plus stable. De tels avantages, attribuables au processus d'extraction, ne seront pas



obtenus en l'absence, soit de la solution aqueuse de sulfolane, soit de la phosphine monodentée de formule (I). Ainsi, dans les cas où la réaction et l'extraction ultérieure sont réalisées en utilisant, par exemple, le solvant décrit dans le Brevet Etats-  
5 Unis No 4 142 060, à la place de la solution aqueuse de sulfolane de l'étape i), la solubilité mutuelle du solvant et de l'agent d'extraction est si grande que la perte en solvant due à une dissolution dans la couche de l'agent d'extraction est augmentée et est accompagnée de pertes accrues en palladium  
10 et phosphine. En conséquence, le processus d'extraction ne peut être appliqué avec succès à de tels cas. Egalement, dans les cas où le ligand est la triphénylphosphine qui est utilisée le plus couramment dans les procédés de l'art antérieur, des parties substantielles du palladium et de la phosphine sont  
15 extraites dans la couche d'extraction, même si la synthèse de n-octadiénol est effectuée dans une solution aqueuse de sulfolane, et en conséquence le processus d'extraction ne peut être appliqué avec succès.

L'un quelconque des composés de palladium qui ont été  
20 proposés jusqu'à maintenant pour être utilisés dans la synthèse de n-octadiénol peut être utilisé en tant que catalyseur dans le procédé selon l'invention. Le palladium sous forme active peut être supporté par un support de faible activité tel que du charbon de bois actif. Comme exemples de composés de palla-  
25 dium, on peut citer l'acétylacétonate de palladium, l'acétate de  $\pi$ -allyl palladium, le chlorure de  $\pi$ -allyl palladium, l'acétate de palladium, le propionate de palladium, le carbonate de palladium, le nitrate de palladium, le sulfate de palladium, le chlorure de palladium, le chloropalladate de sodium, le  
30 chloropalladate de potassium, le dichlorobis(benzonitrile)palladium, le bis(1,5-cyclooctadiène)palladium, le bis- $\pi$ -allyl palladium, le chlorure de 1,5-cyclooctadiène palladium, et composés similaires. Les véritables composés actifs du point de vue catalytique sont les complexes de palladium de faible  
35 valence. En conséquence, quand un composé de palladium divalent est utilisé en tant que catalyseur, il peut être réduit avec la phosphine ou le butadiène présents dans le milieu réactionnel pour former un corps actif, ou en variante, le corps actif du

point de vue catalytique peut être formé en présence d'un composé ayant des capacités de réducteur, soit dans le même milieu réactionnel, soit dans un autre réacteur. Les agents de réduction utiles à cet effet comprennent les hydroxydes de métaux alcalins, le borohydrure de sodium, la poudre de zinc, le magnésium, l'hydrazine, les alcoolates de métaux alcalins, les carbonates de métaux alcalins, etc. D'un point de vue pratique, on utilise les agents de réduction dans la quantité sensiblement stoechiométrique requise pour changer la valence du palladium. La quantité de palladium ou du composé de palladium utilisée n'est pas critique, mais d'un point de vue commercial, il est souhaitable d'utiliser le palladium ou un composé de palladium à une concentration de 0,1 à 50 milli-atome-grammes, de préférence 0,5 à 20 milli-atome-grammes, calculée sur la base des atomes de palladium, par litre de solution aqueuse de sulfolane.

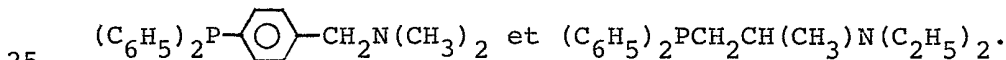
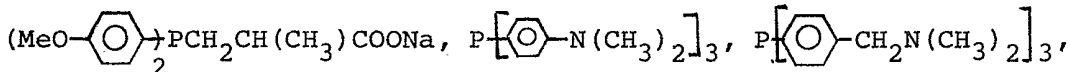
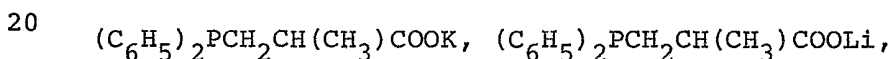
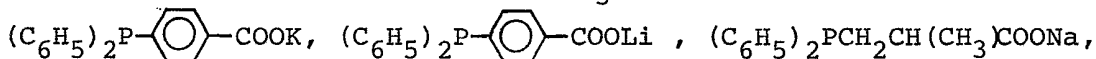
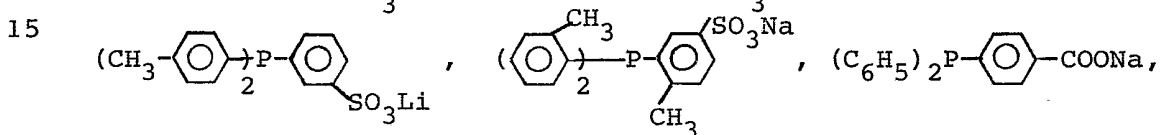
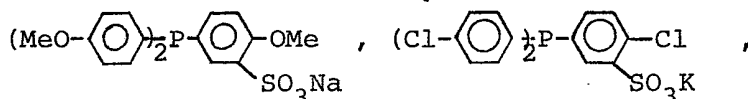
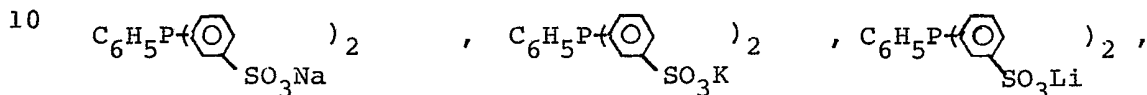
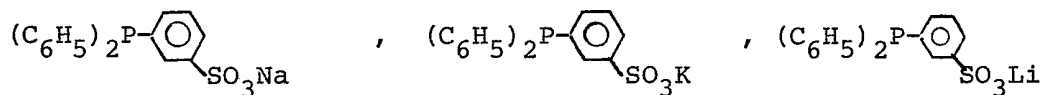
Dans les phosphines monodentées de formule (I),  $R^1$  est un radical hydrocarboné de 1 à 8 atomes de carbone, plus spécifiquement un radical hydrocarboné aliphatique tel qu'un radical méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, t-butyle, n-octyle ou analogues; un radical hydrocarboné alicyclique tel qu'un radical cyclohexyle, méthylcyclohexyle ou analogue ou un radical hydrocarboné aromatique tel qu'un radical phényle, benzyle, tolyle ou analogue. Le radical hydrocarboné aromatique peut être substitué par un groupe méthoxy, chloro, cyano ou nitro. La phosphine de formule (I) dans laquelle B est  $-SO_3M$  ou  $-COOM$  est habituellement utilisée sous la forme d'un sel de métal alcalin, de préférence un sel de sodium, de potassium ou de lithium. En variante, le sel de métal alcalin peut être remplacé par l'acide carboxylique ou sulfonique libre, ou son ester, que l'on fait réagir dans le système réactionnel ou dans un autre réacteur avec un hydroxyde, un carbonate, un bicarbonate de métal alcalin ou analogue, pour former le sel de métal alcalin.

Parmi les phosphines monodentées de formule (I), on préfère plus particulièrement les di- ou triaryl phosphines de formule (I) dans lesquelles  $R^1$  est un radical hydrocarboné aromatique,  $\underline{n}$  est 0 ou 1,  $\underline{x}$  est 0, 1 ou 2,  $\underline{y}$  est 0 ou 1,  $\underline{z}$  est 0, 1, 2 ou 3 (à condition que  $\underline{y}$  et  $\underline{z}$  ne soient pas chacun égaux à 0 et que

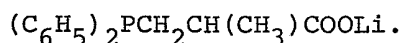
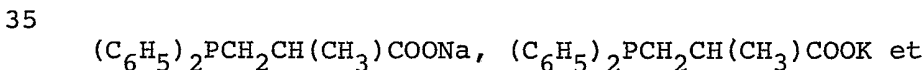
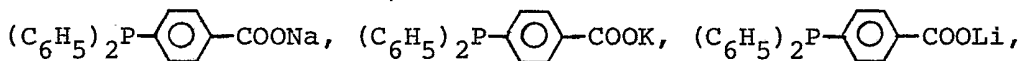
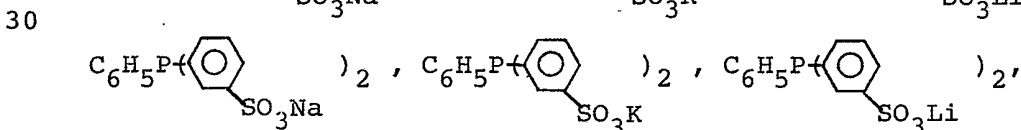
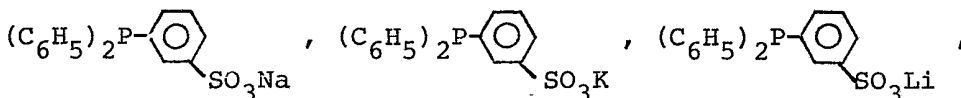
$x + y + z = 3$ ), A est  $-\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HCOOM}$ , B est  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{COOM}$ ,

$-\text{N}\begin{matrix} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{matrix}$  ou un carbonate ou un bicarbonate de  $\text{N}\begin{matrix} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{matrix}$ . Comme

5 exemples de telles phosphines, on peut citer les suivantes :



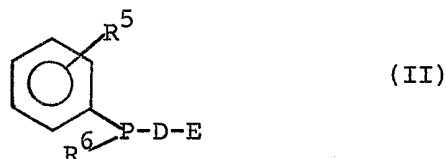
Les exemples de phosphines particulièrement préférées sont les suivants :



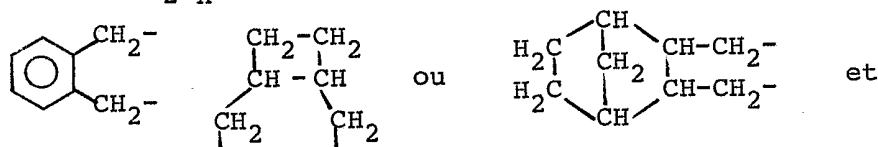
Une phosphine contenant un amino est habituellement ajoutée au système réactionnel telle que. En variante, étant

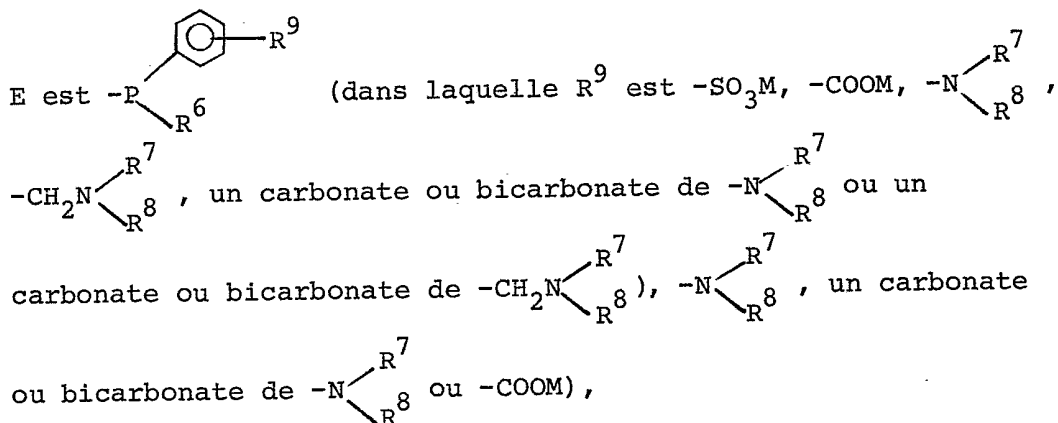
donné qu'une telle phosphine est présente sous la forme de son carbonate ou de son bicarbonate dans le système réactionnel, on peut préparer auparavant un carbonate ou bicarbonate d'une phosphine contenant un amino et ajouter cette dernière au système réactionnel. Les phosphines peuvent être utilisées soit en tant que composé unique, soit en tant que combinaison de deux phosphines ou davantage. La phosphine monodentée doit être utilisée dans une quantité au moins égale à 6 moles, de préférence au moins égale à 10 moles par atome-gramme de palladium. Il n'y a pas de limite supérieure, au sens strict, en ce qui concerne la quantité de phosphine, mais il est généralement souhaitable que la phosphine soit utilisée dans une quantité non supérieure à 150 moles, de préférence non supérieure à 50 moles par atome-gramme de palladium.

Conformément aux conclusions des inventeurs du présent procédé, les phosphines monodentées de formule (I) ont tendance à être oxydées en les oxydes de phosphine correspondants par l'oxygène présent dans le milieu réactionnel à l'état de traces et ont tendance à perdre leur activité. Il a été trouvé qu'une telle oxydation des phosphines monodentées de formule (I) peut être inhibée en ajoutant, en combinaison à une telle phosphine, une phosphine bidentée de formule (II) :



(dans laquelle  $R^5$  est un hydrogène, un halogène, un radical méthyle, cyano, méthoxy, nitro,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{COOM}$ ,  $-\text{N} \begin{matrix} \text{R}^7 \\ \text{R}^8 \end{matrix}$ ,  $-\text{CH}_2\text{N} \begin{matrix} \text{R}^7 \\ \text{R}^8 \end{matrix}$ , un carbonate ou bicarbonate de  $-\text{N} \begin{matrix} \text{R}^7 \\ \text{R}^8 \end{matrix}$  ou un carbonate ou bicarbonate de  $-\text{CH}_2\text{N} \begin{matrix} \text{R}^7 \\ \text{R}^8 \end{matrix}$  (où  $R^7$  et  $R^8$  sont chacun un radical méthyle, éthyle ou n-propyle et M est un métal alcalin),  $R^6$  est un radical hydrocarboné de 1 à 8 atomes de carbone; D est  $-(\text{CH}_2)_n-$  (où  $n$  est un entier de 1 à 4),

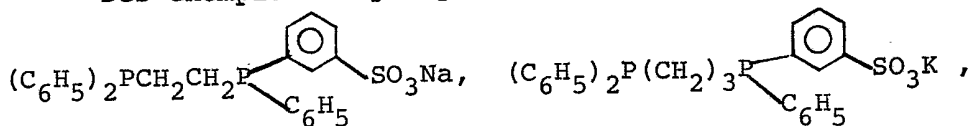


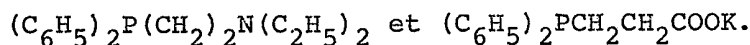
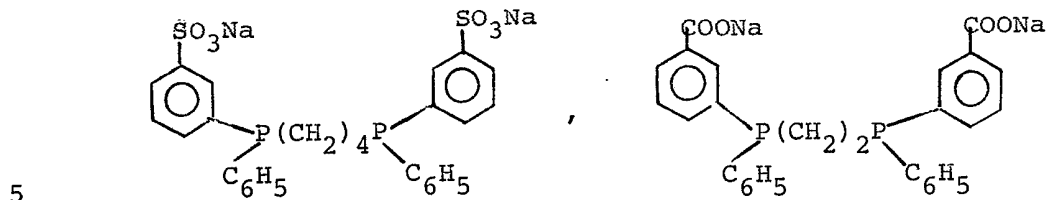


dans une quantité de 0,3 à 3 moles par atome-gramme de palladium.  
 En outre, l'utilisation d'une telle phosphine bidentée permet  
 15 à la stabilité thermique du catalyseur au palladium d'être  
 augmentée, ce qui a pour résultat d'apporter un effet de  
 stabilisation de l'activité catalytique pendant une période  
 prolongée. Un tel effet ne se développe pas de façon substan-  
 tielle quand la quantité de la phosphine bidentée est inférieure  
 20 à 0,3 mole par atome-gramme de palladium. Dans une quantité  
 supérieure à 3 moles par atome-gramme de palladium, la  
 phosphine bidentée provoque une diminution nette de la vitesse  
 de réaction.

Dans la formule précédente (II), le symbole M dans  
 25  $-\text{SO}_3\text{M}$  et  $-\text{COOM}$  présent dans  $R^5$ , E ou  $R^9$  représente un métal  
 alcalin, de préférence du sodium, du potassium ou du lithium.  
 Les radicaux hydrocarbonés de 1 à 8 atomes de carbone tels  
 que  $R^6$  comprennent les radicaux hydrocarbonés aliphatiques  
 tels que les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle,  
 30 n-butyle, t-butyle, n-octyle, etc.; les radicaux hydrocarbonés  
 alicycliques tels que cyclohexyle, etc.; et les radicaux  
 hydrocarbonés aromatiques tels que les radicaux phényle,  
 benzyle, tolyle, etc. Parmi ces derniers, on préfère plus  
 particulièrement le phényle.

35 Des exemples de phosphines bidentées sont les suivants :





Les phosphines bidentées peuvent être utilisées soit en tant que composé unique, soit en tant que combinaison de deux phosphines ou davantage.

15 Les amines à ajouter au système réactionnel, conformément à l'invention, sont des amines tertiaires monodentées présentant une constante de basicité (pKa) au moins égale à 7, et l'addition d'une telle amine peut provoquer une augmentation significative de la vitesse de réaction sans diminuer la sélectivité. Ce phénomène est tout à fait inattendu et surprenant au vu du fait connu dans la technique que la vitesse de formation de n-octadiénol et la sélectivité à l'égard du n-octadiénol sont diminuées de façon significative par l'addition d'une quantité même petite de triéthylamine (pKa 10,67) comme rapporté dans le Tableau 7 (essais Nos 11 et 17) du Brevet britannique No 1 307 101.

20 Un tel effet de l'addition d'amine sur l'accélération de la vitesse de réaction ne peut être obtenu par une amine tertiaire mono- ou bidentée ayant une valeur de pKa inférieure à 7 telle que la pyridine ou l' $\alpha,\alpha'$ -dipyridyle ou par une amine tertiaire bidentée forte telle que le N,N,N',N'-tétraméthyl-diaminoéthane ou le N,N-diméthyl-2-aminopropionitrile, bien qu'une telle amine bidentée ait une valeur de pKa de 7 ou davantage.

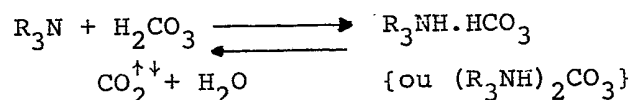
25 Les amines tertiaires monodentées utiles dans le cadre de l'invention comprennent les trialkyl(inférieur)amines telles que la triméthylamine, la triéthylamine, la tri-n-propylamine, la tri-n-butylamine, etc.; les aminoalcools tels que le 1-N,N-diméthylamino-2-propanol, le 1-N,N-diméthylamino-3-butanol, etc.; et la N,N-diméthyl-2-méthoxyéthylamine, la N,N-diméthyl-3-éthoxypropylamine, la N-méthylpyrrolidine, la N-méthylpiperidine, la N-méthylmorpholine, la N,N'-diméthylpiperazine,

35

la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-butanediamine et analogues.

Parmi ces dernières, on préfère la triéthylamine au vu de divers facteurs comprenant le rendement de la réaction, le point d'ébullition, la solubilité et le coût. L'amine tertiaire est généralement ajoutée dans une quantité de 1 à 50% en volume, basée sur le sulfolane.

Conformément au procédé selon l'invention, des ions carbonate et/ou bicarbonate sont présents avec l'amine tertiaire pour accélérer la vitesse de formation de n-octadiénol. Les ions carbonate et bicarbonate sont avantageusement dérivés de dioxyde de carbone, de bicarbonate de sodium ou d'acide formique qui libère ses ions dans le système réactionnel. Parmi ces composés, on préfère le dioxyde de carbone. On fait réagir, dans le système réactionnel, des ions carbonate et bicarbonate avec l'amine tertiaire pour former un carbonate et/ou bicarbonate de l'amine, conformément à l'équation d'équilibre suivante :



En conséquence, on peut faire réagir au préalable l'amine tertiaire avec des ions carbonate et/ou bicarbonate pour former le sel carbonate et/ou bicarbonate de l'amine, lequel est ensuite ajouté au système réactionnel. Au vu du rendement de la réaction, de l'efficacité de l'extraction, de la quantité d'amine tertiaire dissoute dans la couche d'extrait, etc., le carbonate et/ou bicarbonate d'amine tertiaire doit être présent dans le système réactionnel dans une quantité de 2 à 30%, de préférence 5 à 20% en poids, du mélange réactionnel. La proportion du carbonate et/ou bicarbonate de l'amine tertiaire présent sous les conditions de réaction dépendra de la température et de la pression partielle absolue du dioxyde de carbone dans le système. En conséquence, la réaction est habituellement mise en oeuvre sous pression, de façon à maintenir la pression partielle absolue de dioxyde de carbone à une valeur d'environ 1 à 10 kg/cm<sup>2</sup>. Les ions carbonate et/ou bicarbonate ne sont pas consommés à mesure que le n-octadiénol est formé.

On peut utiliser n'importe quelle forme de butadiène

commerciallement disponible, par exemple un butadiène de qualité pour polymérisation ou pour réaction chimique, ou un mélange d'hydrocarbures habituellement appelé "fraction-C<sub>4</sub>". On utilise de préférence un butadiène de qualité pour polymérisation ou  
5 un butadiène de qualité pour réaction chimique, au vu de la vitesse de réaction et de la facilité de récupération du butadiène n'ayant pas réagi. La quantité de butadiène n'est pas critique, mais il y a une limite à la solubilité du butadiène dans une solution aqueuse de sulfolane, de sorte qu'un excès  
10 de butadiène sera présent dans les deux différentes phases du système réactionnel. Pour cette raison, la réaction est habituellement mise en oeuvre tout en introduisant le butadiène en continu ou de façon intermittente dans le système réactionnel, de façon à maintenir la concentration du butadiène dans  
15 le mélange réactionnel à une valeur de 0,1 à 10%, de préférence 1 à 5% en poids.

La solution aqueuse de sulfolane dans le procédé selon l'invention présente un rapport pondéral eau/sulfolane de l'ordre de 20/80 à 70/30, de préférence de l'ordre de 25/75  
20 à 60/40. Quand la concentration du sulfolane est à l'intérieur de ces fourchettes, le mélange réactionnel forme un système hétérogène dans lequel une partie du butadiène est séparée du milieu réactionnel, à condition que la concentration en butadiène soit à l'intérieur d'une fourchette normale.  
25 Lorsqu'on utilise une solution aqueuse de sulfolane avec une concentration telle que mentionnée ci-dessus, on peut extraire le n-octadiénol avec un fort rendement d'extraction et avec une dissolution minimisée du palladium et de la phosphine dans la couche d'extraction, au cours de l'étape d'extraction ultérieure (étape ii)), et la vitesse et la sélectivité de la  
30 réaction sont maintenues à des niveaux élevés. Une concentration en sulfolane inférieure à 30% en poids a pour résultat une diminution significative de la vitesse de réaction tandis qu'une concentration en sulfolane excédant 80% en poids  
35 aboutit non seulement à une diminution de l'efficacité d'extraction et à une augmentation des quantités de palladium et de phosphine dissoutes dans la couche d'extraction, mais également à une augmentation des quantités de sous-produits.



L'eau est présente dans le système réactionnel en tant que solution aqueuse de sulfolane et il est souhaitable, au vu de la solubilité du butadiène dans une solution aqueuse de sulfolane et de l'efficacité de l'extraction du n-octadiénol, que la quantité d'eau dans le système réactionnel soit maintenue à une valeur de 25 à 60%, de préférence 30 à 50% en poids du mélange réactionnel. Etant donné que l'eau est consommée au fur et à mesure que le n-octadiénol est formé, la réaction doit être poursuivie avec une addition continue ou intermittente d'une quantité requise d'eau. Dans de tels cas, on peut ajouter de l'eau dans l'une quelconque des étapes i), ii) et iii).

La synthèse de n-octadiénol par le procédé selon l'invention est mise en oeuvre, dans le mode préféré de l'invention, sous les conditions qui répondent à toutes les exigences suivantes (1) à (5), étant donné qu'on a trouvé que, sous de telles conditions de réaction, la vitesse et la sélectivité de la réaction de l'étape i) ainsi que l'efficacité de l'extraction et la perte par dissolution des constituants catalyseurs dans l'étape ii) s'équilibrent à des niveaux tout à fait satisfaisants.

(1) La concentration en palladium ou composé de palladium est comprise dans la fourchette 0,5 à 20 mg calculée en tant qu'atomes de palladium par litre de solution aqueuse de sulfolane.

(2) La phosphine de formule (I) est utilisée dans une quantité allant de 10 à 50 moles par atome-gramme de palladium.

(3) Le carbonate et/ou bicarbonate de l'amine tertiaire est utilisé dans une quantité allant de 2 à 30% en poids basée sur le poids du mélange réactionnel.

(4) La quantité d'eau présente dans le système réactionnel est de 25 à 60% en poids, basée sur le poids du mélange réactionnel.

(5) La quantité de sulfolane présent dans le système réactionnel est de 30 à 65% en poids, basée sur le poids du mélange réactionnel.

La synthèse du n-octadiénol dans l'étape i) du procédé

selon l'invention est habituellement mise en oeuvre en introduisant du butadiène dans une solution aqueuse de sulfolane contenant un catalyseur au palladium, une phosphine de formule (I), une amine tertiaire et des ions carbonate et/ou bicarbonate. La réaction est conduite à une température de 10 à 150°C, de préférence 20 à 120°C et, de préférence encore, 50 à 110°C. Tout réacteur du type à contact gaz-liquide connu en soi, tel qu'un réacteur du type agitateur, un réacteur du type à air comprimé ou analogue, peut être utilisé. La réaction peut être mise en oeuvre en discontinu ou en continu, mais le procédé en continu est préférable du point de vue commercial.

Le produit désiré, le n-octadiénol, est ultérieurement séparé en soumettant au moins en partie le mélange réactionnel obtenu dans l'étape i) à une extraction par solvant, conformément à l'étape ii). Le mélange réactionnel provenant de l'étape i) forme généralement un système hétérogène. En conséquence, la couche supérieure qui contient de façon prédominante le n-octadiénol peut être séparée avant de soumettre la couche inférieure à une extraction par solvant pour extraire le n-octadiénol qui y est présent. L'agent d'extraction doit être choisi en considérant diverses propriétés physiques comprenant le point d'ébullition, le pouvoir de séparation, l'efficacité d'extraction du n-octadiénol, les pertes par dissolution de sulfolane, de palladium et de phosphine, et autres. Les agents d'extraction qui sont satisfaisants à ces points de vue comprennent les hydrocarbures aliphatiques saturés, les hydrocarbures monocyclés et les hydrocarbures alicycliques.

Comme exemples de ces solvants, on peut citer le n-butane, l'isobutane, le butène, l'isobutène, le n-pentane, le n-hexane, le cyclohexane, le cyclohexène, le n-heptane, le méthylcyclohexane, le n-octane, l'isooctane, un mélange de butane, butène, isobutène, etc., contenu dans une fraction-C<sub>4</sub> en tant que source de butadiène, et analogues. Le n-pentane, le n-hexane, le cyclohexane et le méthylcyclohexane constituent des agents d'extraction particulièrement utiles. L'agent d'extraction est habituellement utilisé dans une quantité allant de 0,5 à 15 volumes, basée sur le volume du mélange réactionnel. L'agent

d'extraction est habituellement ajouté dans l'étape ii), bien qu'il puisse déjà partiellement être ajouté au cours de l'étape i). Dans la pratique de l'extraction par solvant du mélange réactionnel obtenu dans l'étape i), le n-octadiénol peut être  
5 extrait de façon efficace en maintenant la concentration en n-octadiénol du mélange réactionnel à une valeur de 0,2 à 5,0 mole/litre, de préférence 0,5 à 2,0 mole/litre. L'extraction est généralement mise en oeuvre sous une atmosphère de dioxyde de carbone ou de gaz inerte, tel que de l'azote ou de l'argon,  
10 en utilisant une colonne d'extraction utilisée de façon usuelle dans les procédures d'extraction commerciales, telles qu'une tour perforée, un extracteur du type à agitation, une tour RDC (rotary disc contactor), une tour du type à pulsations, etc.

Une partie ou la totalité du résidu d'extraction  
15 obtenu dans l'étape ii) et qui comprend une solution aqueuse de sulfolane contenant les constituants catalyseurs, est recyclée pour la synthèse du n-octadiénol (étape i)) et ré-utilisée, si nécessaire, après réactivation partielle du catalyseur.

20 L'isolation de n-octadiénol à partir de la couche d'extrait obtenue dans l'étape ii) peut être effectuée de manière usuelle et, en général, il est approprié de séparer la couche de l'agent d'extraction en matériau de départ n'ayant pas réagi, sous-produits, agent d'extraction et  
25 n-octadiénol par distillation. Quand un tel processus de distillation est utilisé, les fonds de la colonne de distillation peuvent être au moins partiellement recyclés pour la synthèse de n-octadiénol dans l'étape i). Avant l'isolation du n-octadiénol de la couche extraite, cette dernière peut être lavée  
30 à l'eau ou à une solution aqueuse de sulfolane, par exemple, pour enlever les traces de catalyseur et de phosphine qu'elle contient. Le n-octadiénol préparé conformément au procédé selon l'invention peut être hydrogéné en n-octanol par un  
35 procédé connu en soi, bien qu'il puisse être utilisé tel quel en tant que matériau de départ pour la préparation de produits chimiques.

Les exemples suivants, donnés à titre nullement limitatif, illustrent l'invention.

EXEMPLE 1

On introduit dans un autoclave de 200 ml en acier inoxydable du type à agitateur électromagnétique, équipé d'un thermomètre, d'une pompe d'alimentation en butadiène, d'une  
 5 entrée de CO<sub>2</sub>, d'une entrée de solvant et d'une ouverture d'évacuation, l'introduction se faisant sous atmosphère d'azote, 44 mg (0,2 mmole) d'acétate de palladium, 60 ml de solution de sulfolane contenant 45% en poids d'eau et ayant  
 10 de sodium dihydraté  $[(C_6H_5)_2P-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}] \cdot 2H_2O$  et 8g de triéthylamine.

On introduit ensuite dans l'autoclave 25 g de butadiène et 8,8 g de dioxyde de carbone (la teneur en eau du mélange réactionnel total est de 28% en poids). Tout en agitant  
 15 le mélange réactionnel à 800 tours/minute, la température de l'autoclave est élevée à 85°C et ce, sur une période de 30 mn. On poursuit la réaction à 85°C pendant 3 autres heures. Après achèvement de la réaction, la température dans l'autoclave est  
 20 abaissée à la température ambiante et la pression diminuée jusqu'à la pression atmosphérique. Le mélange réactionnel total prélevé par l'ouverture d'évacuation est constitué de deux couches. Une solution homogène obtenue en ajoutant du tétrahydrofurane au milieu réactionnel est analysée par chroma-  
 25 tographie en phase gazeuse : la solution contient 20,8 g de 1-octa-2,7-diéanol, 1,4 g de 3-octa-1,7-diéanol, 1,2 g de octa-1,3,7-triène et 0,2 g d'éther dioctadiénylique.

EXEMPLE 2

On fait réagir du butadiène sous les mêmes conditions et en utilisant le même processus que dans l'exemple 1. Après  
 30 la réaction, le mélange réactionnel est prélevé et mélangé à 170 ml de cyclohexane, sous agitation. Quand on laisse reposer le mélange, il se sépare immédiatement en une couche supérieure incolore et une couche inférieure jaune. L'analyse par chroma-  
 35 tographie en phase gazeuse montre que la couche supérieure contient 19,5 g de 1-octa-2,7-diéanol, 1,3 g de 3-octa-1,7-diéanol, 1,1 g de octa-1,3,7-triène et 0,2 g d'éther dioctadiénylique. Les teneurs en palladium et en phosphore de la couche de cyclohexane sont déterminées respectivement par analyse par absorp-

tion atomique et par analyse colorimétrique : la teneur en palladium est de 0,6 ppm et la teneur en phosphore de 1,4 ppm en termes d'atomes.

EXEMPLE COMPARATIF 1

5 On fait réagir du butadiène sous les mêmes conditions et en mettant en oeuvre le même processus que dans l'exemple 1, à l'exception du fait qu'on remplace le diphénylphosphino-  
10 benzène-m-sulfonate de sodium par 2,4 mmoles de triphénylphosphine. Après la réaction, on prélève le mélange réactionnel et on le traite ultérieurement pour l'extraction, comme dans l'exemple 2, en ajoutant 170 ml de cyclohexane au  
15 mélange. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que la couche de cyclohexane contient 7,2 g de 1-octa-2,7-diéno1, 0,7 g de 3-octa-1,7-diéno1 et 0,4 g de octa-1,3,7-triène. La  
couche de cyclohexane contient 82% de palladium basé sur la  
quantité d'acétate de palladium utilisée et 94% de triphénylphosphine basée sur la quantité de triphénylphosphine utilisée.

EXEMPLE COMPARATIF 2

20 On fait réagir du butadiène sous les mêmes conditions et en mettant en oeuvre le même processus que dans l'exemple 1, à l'exception du fait que la teneur en eau de la solution de sulfolane est de 16,5% en poids au lieu de 45% en poids et qu'on remplace le diphénylphosphinobenzène-m-sulfonate de  
25 sodium par 2,4 mmoles de triphénylphosphine. Le mélange réactionnel est prélevé par l'ouverture d'évacuation. Le mélange réactionnel est homogène. On prélève un échantillon d'environ 2 ml du mélange réactionnel et on l'analyse par chromatographie en phase gazeuse : le mélange réactionnel contient, en  
30 tant que produits de réaction 23,0 g de 1-octa-2,7-diéno1, 1,9 g de 3-octa-1,7-diéno1, 1,8 g de octa-1,3,7-triène et 0,2 g d'éther dioctadiénylique. Quand on distille le mélange réactionnel dans un bain d'huile à 130°C sous 100 mm Hg, une quantité importante du dioxyde de carbone dégagé du bicarbonate de triéthylamine est décomposée, puis la triéthylamine,  
35 l'eau et l'octatriène sont récupérées en tant que distillats. Quand on poursuit la distillation à 130°C sous une pression de 20 mm Hg, on obtient un mélange (22 g) de 3-octa-1,7-diéno1 et 1-octa-2,7-diéno1. La couleur du résidu de distillation

est passée du jaune au brun et un précipité de métal palladium s'est formé. Quand on soumet ce résidu de distillation à une réaction du butadiène ultérieure, on obtient une précipitation encore plus importante du palladium métallique, et on forme  
5 seulement 11 g d'octadiénols. Ce résultat amène à la conclusion que la distillation ne pouvait être utilisée pour séparer le n-octadiénol du mélange réactionnel.

EXEMPLES 3 à 6 et EXEMPLES COMPARATIFS 3 à 13

On introduit dans un réacteur du même type que celui  
10 utilisé dans l'exemple 1, 22 mg (0,1 mmole) d'acétate de palladium, 2,0 mmoles de phosphine monodentée, 60 ml de solution aqueuse de solvant organique, et facultativement 8 g de triéthylamine. On introduit ensuite dans le réacteur 5 g de dioxyde de carbone et 12 g de butadiène. Quand on utilise de  
15 la triéthylamine, on introduit le butadiène après avoir amené le dioxyde de carbone pour la transformation de triéthylamine en bicarbonate de triéthylamine. Tout en agitant le mélange réactionnel à 600 tours/minute, on élève la température dans l'autoclave jusqu'à 75°C, sur une période de 30 minutes. On  
20 poursuit la réaction pendant trois autres heures à 75°C. Après la réaction, on introduit du tétrahydrofurane dans le mélange réactionnel, comme dans l'exemple 1, pour obtenir une solution homogène qui est ensuite soumise à une analyse par chromatographie en phase gazeuse. Le Tableau 1 montre l'effet des  
25 différents solvants organiques et des différentes phosphines monodentées, et celui de l'addition de triéthylamine sur l'activité catalytique.

Notes à l'égard du Tableau 1 :

- 1) La teneur en eau de chaque solution aqueuse de solvant  
30 organique est de 45% en poids (équivalent à 33% en poids basé sur la totalité du mélange réactionnel).
- 2) Rapport molaire du 1-octa-2,7-diénol au 3-octa-1,7-diénol produits.
- 3) 1-octa-2,7-diénol (mmole)/produit de réaction total  
(mole) x 100.

35 Le Tableau 1 montre que la combinaison du sulfolane et de la triéthylamine apporte des résultats satisfaisants eu égard à la vitesse de réaction et à la sélectivité de la réaction.

TABLEAU I

Effet de différents solvants organiques et de différentes phosphines monodentées et effet de l'addition de triéthylamine sur l'activité catalytique

	Solvant organique 1)	Phosphine monodentée	Triéthylamine (mmole)	Octadiéno1		
				Rendement (mmole)	1/3 (rapport molaire <sup>2</sup> )	Sélectivité (%) <sup>3</sup>
Ex.3	Sulfolane	$(C_6H_5)_2P-C_6H_4-SO_3Na$	64	93	94/6	91
Ex.4	Sulfolane	$(C_6H_5)_2P-C_6H_4-COO^-\text{Na}$	64	90	93/7	90
Ex.5	Sulfolane	$C_6H_5-P(C_6H_4-SO_3Na)_2$	64	93	94/6	91
Ex.6	Sulfolane	$P[C_6H_4-CH_2N(CH_3)_2]_3$	64	91	92/8	90
Ex. comp 3	Sulfolane	$P[C_6H_4-CH_2N(CH_3)_2]_3$	0	21	92/8	91
4	t-butanol	$P[C_6H_4-CH_2N(CH_3)_2]_3$	64	18	71/29	67
5	Acétone	$P[C_6H_4-CH_2N(CH_3)_2]_3$	64	12	53/47	49
6	Acétone	$P[C_6H_4-CH_2N(CH_3)_2]_3$	0	8	61/39	54
7	Dioxane	$P[C_6H_4-CH_2N(CH_3)_2]_3$	64	11	48/52	44
8	N-méthyl-pyrrolidone	$P[C_6H_4-CH_2N(CH_3)_2]_3$	64	23	70/30	61
9	Acéto-nitrile	$P[C_6H_4-CH_2N(CH_3)_2]_3$	64	30	81/19	60
10	Acéto-nitrile	$P[C_6H_4-CH_2N(CH_3)_2]_3$	0	5	89/11	44
11	Diméthyl-sulfoxyde	$P[C_6H_4-CH_2N(CH_3)_2]_3$	64	8	72/28	65
12	N-méthyl-morpholine	$(C_6H_5)_2P-C_6H_4-SO_3Na$	0	6	68/32	62
13	N,N-di-méthyl-formamide	$(C_6H_5)_2P-C_6H_4-SO_3Na$	64	9	82/18	67

EXEMPLES 7 à 12 et EXEMPLES COMPARATIFS 14 à 17

On introduit dans un réacteur du même type que celui de l'exemple 1 22 mg (0,1 mmole) d'acétate de palladium, 480 mg (1,2 mmole) de diphénylphosphinobenzène-m-sulfonate de sodium dihydraté, 60 ml de solution de sulfolane à diverses concentrations d'eau, et 6,5 g d'amine tertiaire. On introduit ensuite dans le réacteur 5 g de dioxyde de carbone et 25 g de butadiène. Pendant que le mélange réactionnel est agité à 800 tours/minute, on élève la température dans l'autoclave jusqu'à 75°C sur une période de 30 minutes. On poursuit ensuite la réaction pendant trois heures, à 75°C, sous agitation. Après la réaction, on ajoute au milieu réactionnel du tétrahydrofurane pour obtenir une solution homogène qui est alors soumise à une analyse par chromatographie en phase gazeuse. Le Tableau 2 montre l'effet des différentes concentrations en eau de la solution de sulfolane et des différents types d'amine tertiaire utilisée sur l'activité catalytique.

TABLEAU 2

Effet de la différence de la concentration d'eau et du type de l'amine tertiaire sur l'activité catalytique

	eau conc. 1) (% poids)	Amine tertiaire	Octadiénol		
			Rendement (mmole)	1/3 Rapport molaire	
25	Ex. 3	45	Triéthylamine	93	94/6
	7	45	Tri-n-propylamine	86	93/7
	8	45	N,N'-diméthylpipérazine	70	91/9
	9	45	N-méthylmorpholine	77	95/5
30	10	45	N,N,N',N'-tétraméthyl- 1,3-butanediamine	65	91/9
	11	35	Triéthylamine	108	92/8
	12	55	Triéthylamine	75	94/6
35	Ex. comp.14	90	Triéthylamine	1	81/19
	15	45	Pyridine	10	90/10
	16	45	$\alpha, \alpha'$ -dipyridyle	0	-
	17	45	N,N,N',N'-tétraméthyl- 1,2-éthanediamine	2	58/42

1) eau/eau + sulfolane (% poids)



EXEMPLE COMPARATIF 18

On fait réagir du butadiène sous les mêmes conditions et en mettant en oeuvre le même processus que dans l'exemple 1, à l'exception du fait que la teneur en eau de la solution aqueuse de sulfolane est de 16,5% en poids au lieu de 45% en poids. Le mélange réactionnel est homogène. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le mélange réactionnel contient, comme produits de réaction, 23,4 g de 1-octa-2,7-diéno1, 1,5 g de 3-octa-1,7-diéno1, 1,7 g de octa-1,3,7-triéne et 0,2 g d'éther dioctadiénylique. On ne peut extraire du mélange réactionnel que 21% de 1-octa-2,7-diéno1 par extraction avec 170 ml de cyclohexane.

Les résultats des exemples comparatifs 14 et 18 montrent que la teneur en eau du mélange réactionnel doit être réglée à une valeur appropriée du fait qu'elle constitue un facteur prédominant qui gouverne la vitesse de réaction et l'efficacité de l'extraction des constituants désirés au cours de l'étape d'extraction.

EXEMPLES 13 à 17

On introduit dans un réacteur du même type que celui de l'exemple 1, 22 mg (0,1 mmole) d'acétate de palladium, du diphénylphosphinobenzène-m-sulfonate de sodium dihydraté en diverses concentrations, du bicarbonate de triéthylamine en diverses concentrations, et 60 ml d'une solution aqueuse de sulfolane contenant de l'eau, dans une concentration de 33% en poids basée sur la totalité du mélange réactionnel. Après amenée de dioxyde de carbone pour fournir une pression de  $8 \text{ kg/cm}^2$  G, on introduit dans l'autoclave 15 g de butadiène. Tout en agitant le mélange réactionnel à 800 tours/minute, on chauffe l'autoclave à 80°C pendant 3 heures. Après la réaction, on ajoute du tétrahydrofurane au mélange réactionnel pour obtenir une solution homogène qui est ensuite soumise à une analyse par chromatographie en phase gazeuse. Le Tableau 3 montre la relation entre la concentration en bicarbonate de triéthylamine et en diphénylphosphinobenzène-m-sulfonate de sodium dihydraté (rapport atomique P/Pd) et l'activité catalytique.

TABLEAU 3

Effet de la différence de concentration en bicarbonate de triéthylamine et en diphénylphosphinobenzène-m-sulfonate de sodium dihydraté sur l'activité catalytique

Ex	Concentration en bicarbonate de triéthylamine (% pds)	Quantité de $(C_6H_5)_2P-C_6H_4-SO_3Na$ ajoutée (mmole) <sup>3</sup>	P/Pd Rapport atomique	Octadiénol	
				Rendement (mmole)	1/3
13	11	0,8	8	73	94/6
14	11	1,5	15	77	94/6
15	11	3,5	35	72	93/7
16	15	1,5	15	91	94/6
17	6	1,5	15	59	93/7

1) Concentration en bicarbonate de triéthylamine basée sur la totalité du mélange réactionnel

Le Tableau 3 montre que, quand on utilise du diphénylphosphinobenzène-m-sulfonate de sodium en excès par rapport au palladium combiné avec le bicarbonate de triéthylamine, peu de changements se produisent dans la vitesse de réaction et dans la sélectivité à l'égard du 1-octa-2,7-diéno1 et que l'addition d'une quantité importante de bicarbonate de triéthylamine aurait plutôt pour effet d'augmenter que de diminuer la vitesse de la réaction.

#### EXEMPLE 18

On relie l'ouverture d'évacuation d'un réacteur du type de celui utilisé dans l'exemple 1 à un autoclave en verre de 1 litre, résistant à la pression (extracteur), équipé d'un agitateur, d'une entrée d'azote, d'une entrée de solvant et d'une ouverture d'évacuation. On introduit dans le réacteur, sous atmosphère d'azote, 44 mg (0,2 mmole) d'acétate de palladium, 60 ml de solution de sulfolane contenant 45% en poids d'eau qui contient, dissous, 1200 mg (3,0 mmoles) de diphénylphosphinobenzène-m-sulfonate de sodium dihydraté, 48,6 mg (0,2 mmole) de  $(C_6H_5)_2PCH_2N(CH_3)_2$ , et 8 g de triéthylamine. On introduit ensuite dans le réacteur 25 g de butadiène et 8 g de dioxyde de carbone. Tout en agitant le mélange réactionnel à 800 tours/minute, on élève la température dans le réacteur

jusqu'à 80°C sur une période de 30 minutes. On poursuit ensuite la réaction pendant 3 heures à 80°C. On arrête l'agitation et on ramène la température dans le réacteur à la température ambiante, puis on transfère le mélange réactionnel dans l'auto-  
5 clave en verre (extracteur) à l'aide de la pression résiduelle. Après que la pression dans l'extracteur a diminué jusqu'à la pression atmosphérique, on ajoute 200 ml de cyclohexane et 2 g d'eau au mélange réactionnel, sous atmosphère d'azote, et on agite vigoureusement le mélange résultant pendant environ 5 mn.  
10 Quand on arrête l'agitation, le mélange se sépare immédiatement en une couche supérieure incolore et une couche inférieure jaune. La couche supérieure de cyclohexane est récupérée sous atmosphère d'azote et soumise à une analyse par chromatographie en phase gazeuse. La couche inférieure (solution de catalyseur)  
15 est mélangée à 0,5 g de triéthylamine et le mélange est transféré à l'autoclave à l'aide de la pression d'azote. Après introduction de dioxyde de carbone jusqu'à une pression de 7 kg/cm<sup>2</sup> G, on introduit dans l'autoclave 25 g de butadiène. Tout en agitant le mélange réactionnel à 800 tours/minute, on  
20 chauffe l'autoclave jusqu'à 80°C sur une période de 30 minutes, puis on poursuit la réaction pendant 3 heures à 80°C. On arrête l'agitation et on laisse la température du réacteur descendre jusqu'à la température ambiante, puis on transporte le mélange réactionnel dans l'autoclave en verre, à l'aide de la pression.  
25 Après avoir laissé la pression dans l'autoclave diminuer jusqu'à la pression atmosphérique, on ajoute au mélange réactionnel, sous atmosphère d'azote, 200 ml de cyclohexane et 2g d'eau et on mélange à nouveau le résidu d'extraction avec 0,5 g de triéthylamine et on transfère le mélange jusqu'à l'autoclave,  
30 sous pression. En répétant ces opérations, on réalise six fois la réaction du butadiène et l'extraction au cyclohexane.

Le Tableau 4 montre les résultats de l'analyse de la couche de cyclohexane obtenue pour chaque cycle de réaction et extraction.

35 Le Tableau 4 montre que l'activité catalytique n'est pas diminuée par la répétition de la réaction et de l'extraction.

TABLEAU 4

Rendement en octadiénol, octa-1,3,7-triène et éther dioctadiénylique pour chaque cycle de réaction et d'extraction

Cycle No	Rendement (mmole)		
	Octadiénol (1/3)	Octa-1,3,7-triène	Ether dioctadiénylique
1	120 (93/7)	2,8	1,2
2	145 (92/8)	3,1	1,6
3	133 (92/8)	2,5	1,5
4	134 (92/8)	2,4	1,5
5	134 (92/8)	2,4	1,5
6	137 (92/8)	2,5	1,5

EXEMPLES 19 et 20 et EXEMPLE COMPARATIF 19

L'effet d'une modification de la quantité de phosphine monodentée et l'effet de l'addition d'une phosphine bidentée sur la durée de vie du catalyseur sont examinés en réalisant des réactions répétées dans un réacteur du même type que celui utilisé dans l'exemple 18 et en utilisant le même processus que celui mis en oeuvre dans l'exemple 18. On introduit tout d'abord dans le réacteur une solution contenant 70 mg (0,31mmole) d'acétate de palladium, 58 g de sulfolane, 48 g d'eau et 14 g de bicarbonate de triéthylamine. On introduit ensuite dans le réacteur 10 g de butadiène sous une pression de  $\text{CO}_2$  de  $8 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ . Tout en agitant le mélange réactionnel à 800 tours/minute, on maintient la température dans le réacteur à  $80^\circ\text{C}$  pendant 1 h. Après la réaction, on soumet deux fois le mélange réactionnel à une extraction, en utilisant à chaque fois 50 ml de n-hexane. On répète ce processus dix fois, comme dans l'exemple 18.

Le Tableau 5 montre la quantité d'octadiénol présent dans la couche de n-hexane obtenue au cours des deuxième, cinquième, septième et dixième cycles.

On peut voir du Tableau 5 que la phosphine monodentée ajoutée en excès important par rapport au palladium permet de maintenir l'activité catalytique tandis qu'une quantité d'environ 5 moles de phosphine monodentée par mole de palladium ne peut empêcher une désactivation du catalyseur. Quand on ajoute la phosphine bidentée en quantité équimolaire par rapport au palladium,

en combinaison avec la phosphine monodentée, l'activité catalytique est maintenue pratiquement la même pendant les dix cycles. Le mélange réactionnel obtenu dans l'exemple 20 ne contient apparemment aucun oxyde de phosphine dérivé de la phosphine monodentée.

TABLEAU 5

Effet d'une modification de la quantité de diphénylphosphino-benzène-m-sulfonate de sodium et de l'addition d'une phosphine bidentée sur la durée de vie du catalyseur

10	Diphénylphosphino-benzène-m-sulfonate de sodium/Pd (rapport molaire)	Rapport molaire de phosphine (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> P au Pd	Rendement d'octadiénol (mmole)			
			2è	5è	7è	10è
15	Ex. 19 20	0	72	74	72	72
	Ex. comp. 19 5	0	77	61	38	
20	Ex. 20 6	1	64	64	63	65

## EXEMPLE 21

On effectue un essai de l'activité catalytique en répétant les cycles de réaction, d'extraction et de lavage 32 fois, en utilisant les appareils décrits ci-dessous.

## Réacteur :

Il s'agit d'un autoclave de 300 ml en acier inoxydable équipé d'un thermomètre, d'un agitateur, d'une pompe d'alimentation en butadiène, d'une entrée de CO<sub>2</sub>, d'une entrée de solvant et d'une ouverture d'évacuation.

## Extracteur :

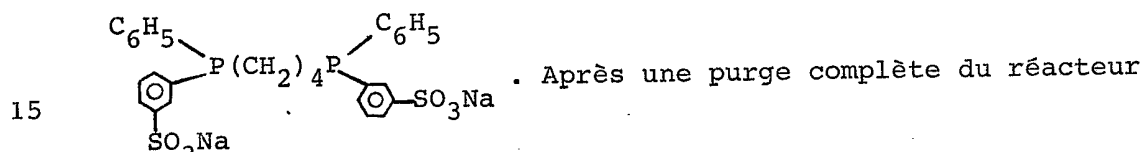
Il s'agit d'un autoclave en verre, de 800 ml, résistant à la pression, équipé d'un thermomètre, d'un agitateur, d'une entrée de gaz, d'une entrée de n-hexane et d'une ouverture par laquelle l'extrait peut être transféré à l'appareil de lavage à l'eau qui suit, sous l'aide de la pression. L'extracteur est connecté directement au réacteur.

Appareil de lavage à l'eau :

Il s'agit d'un flacon de 300 ml, équipé d'un agitateur, d'une entrée de gaz, d'une entrée d'extrait et d'une sortie d'extrait. L'appareil de lavage à l'eau est directement relié au réacteur et à l'extracteur par un tuyau.

Méthode d'essai :

On introduit dans le réacteur décrit ci-dessus 58 g de sulfolane, 48 g d'eau distillée, 8,8 g de triéthylamine (correspondant à 14,2 g de bicarbonate de triéthylamine), 70 mg d'acétate de palladium (correspondant à 2,9 mmoles/litre de la charge totale), 3,2 g de diphénylphosphinobenzène-m-sulfonate de sodium dihydraté et 120 mg de



au dioxyde de carbone, on élève la température dans le réacteur jusqu'à 80°C tout en agitant, et on introduit du dioxyde de carbone jusqu'à ce que la pression dans l'autoclave atteigne 8 kg/cm<sup>2</sup>. Tout en agitant le mélange réactionnel à 600 tours/minute, on maintient le réacteur à une température de 80°C pendant 60 minutes tout en introduisant en continu du butadiène liquide à un taux de 15 ml/heure. Soixante minutes plus tard, on coupe l'alimentation en butadiène et on envoie le mélange réactionnel sous refroidissement jusqu'à l'extracteur, sous la pression du dioxyde de carbone. Après que l'extracteur se trouve sous une pression de dioxyde de carbone de 3 kg/cm<sup>2</sup>, on ajoute 50 ml de n-hexane au mélange réactionnel à 40°C. On extrait le produit de réaction avec du n-hexane, sous une agitation à 600 tours/minutes pendant 15 minutes. Après agitation, on laisse le mélange reposer pendant environ 20 minutes. La couche supérieure (couche de n-hexane) est transférée sous l'aide de la pression du dioxyde de carbone jusqu'à l'appareil de lavage à l'eau, tandis que le résidu est à nouveau extrait avec 50 ml de n-hexane, sous les mêmes conditions que celles employées ci-dessus. La couche d'hexane résultante est envoyée sous pression à l'appareil de lavage à l'eau. La couche de résidu contenant le catalyseur est renvoyée au réacteur sous

la pression de dioxyde de carbone. On ajoute 1 ml d'eau à la couche de n-hexane et on agite le mélange à 800 tours/minute pendant 15 minutes, à température ambiante et sous une atmosphère de CO<sub>2</sub>. Après mise au repos du mélange pendant un instant, on prélève la couche de n-hexane. La couche aqueuse est finalement combinée avec les quantités correspondantes de sulfolane, triéthylamine et eau dissoutes dans la couche de n-hexane, et envoyée sous pression au réacteur. Le processus ci-dessus est répété 32 fois en utilisant la même solution de catalyseur.

On n'ajoute ni catalyseur au palladium additionnel ni composé de phosphore organique additionnel pendant toute la période de l'essai. On analyse les teneurs en produit de réaction et en sulfolane dans la couche de n-hexane par chromatographie en phase gazeuse, la teneur en triéthylamine par une méthode de titrage, la teneur en eau par la méthode de Karl Fischer, et les teneurs en palladium et phosphore (basées sur les atomes respectifs) par analyse d'absorption atomique et analyse colorimétrique, respectivement. Le Tableau 6 montre comment le rendement en octadiénol et les quantités de catalyseur au palladium et de composé organique de phosphore dissous dans la couche de n-hexane ont évolué avec le nombre de cycles de réaction, extraction et lavage. Le Tableau 6 montre en fait que l'activité du catalyseur est maintenue pendant une période de temps prolongée, conformément à l'invention.

TABLEAU 6

Rendement en octadiénol et dissolution des constituants catalyseurs en fonction du nombre de cycles réaction/extraction/lavage

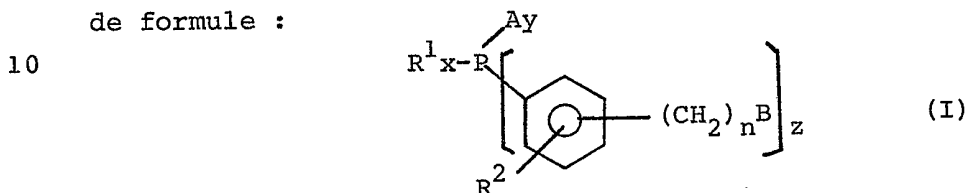
No du cycle	Octadiénol 1)		Concentration (ppm) en constituants catalyseurs de la couche de n-hexane	
	Rendement	l/3 (mmole)	Pd	P
5	71	94/6	0,20	1,2
10	71	94/6	0,18	1,3
15	70	94/6	0,18	1,3
20	71	95/5	0,20	1,4
25	70	94/6	0,20	1,3
32	70	94/6	0,21	1,4

1) Les rendements en octa-1,3,7-triène et éther dioctadiénylique sont de 2,4-2,6 mmoles et 0,4-0,6 mmoles, respectivement, et n'ont pas changé avec l'augmentation du nombre de cycles.

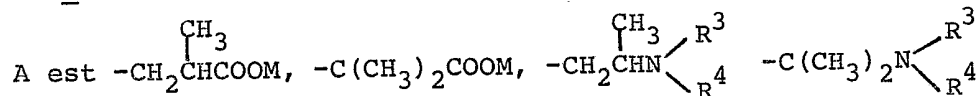
REVENDEICATIONS

1.- Procédé de préparation de n-octadiénol, caracté-  
risé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

5 i) on fait réagir du butadiène et de l'eau dans une  
solution aqueuse de sulfolane présentant un rapport pondéral  
eau/sulfolane d'une valeur de 20/80 à 70/30 et contenant des  
ions carbonate et/ou bicarbonate en présence de (A) du palla-  
dium ou un composé de palladium, (B) une phosphine monodentée  
de formule :



15 (dans laquelle  $\text{R}^1$  est un radical hydrocarboné aliphatique,  
alicyclique, ou aromatique substitué ou non substitué de 1 à 8  
atomes de carbone;  $\text{R}^2$  est de l'hydrogène, un radical méthyle,  
nitro, cyano, méthoxy ou un halogène;  $n$  est 0 ou 1,  $x$  est 0, 1  
ou 2, et  $y$  et  $z$  sont chacun 0, 1, 2 ou 3, à condition que  $y$   
20 et  $z$  ne soient pas ensemble égaux à 0 et que  $x + y + z = 3$ ;



25 un carbonate ou bicarbonate de  $-\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HN} \begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$  ou un carbonate

ou bicarbonate de  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$  et B est  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{COOM}$ ,

30  $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$  ou un carbonate ou bicarbonate de  $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$  (où  $\text{R}^3$  et  $\text{R}^4$

sont chacun un radical méthyle, éthyle ou n-propyle et M est un  
métal alcalin)), dans une quantité au moins égale à 6 moles par  
35 atome-gramme de palladium et (C) une amine tertiaire monodentée  
ayant une constante de basicité (pKa) de 7 ou davantage dans  
une quantité de 1 à 50% en volume, basée sur le sulfolane,  
afin de former du n-octadiénol;



ii) on soumet au moins une partie du mélange réactionnel obtenu dans l'étape i) à une extraction avec un hydrocarbure aliphatique saturé, un hydrocarbure monooléfinique ou un hydrocarbure alicyclique; et

5       iii) on recycle au moins en partie le résidu d'extraction obtenu au cours de l'étape ii) et qui contient les constituants catalyseurs vers l'étape i).

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution de sulfolane présente un rapport pondéral  
10 eau/sulfolane allant de 25/75 à 60/40.

3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en palladium ou composé de palladium est comprise entre 0,1 et 50 milli-atome-grammes calculée en tant qu'atome de palladium par litre de la solution aqueuse de  
15 sulfolane.

4.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phosphine monodentée de formule (I) est ajoutée dans une quantité allant de 10 à 50 moles par atome-gramme de palla-  
20 dium.

5.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amine tertiaire monodentée est la triéthylamine.

6.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les ions carbonate et/ou bicarbonate sont dérivés de  
25 dioxyde de carbone, de bicarbonate de sodium ou d'acide formique.

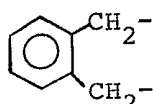
7.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'une phosphine bidentée de formule :



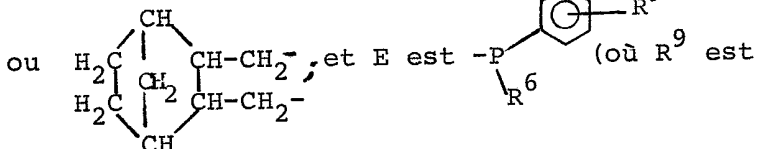
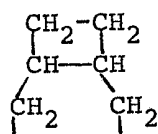
(dans laquelle  $R^5$  est de l'hydrogène, un radical méthyle, cyano, méthoxy, nitro, un halogène,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{COOM}$ ,  $-\text{N} \begin{matrix} \text{R}^7 \\ \text{R}^8 \end{matrix}$ ,

35  $-\text{CH}_2\text{N} \begin{matrix} \text{R}^7 \\ \text{R}^8 \end{matrix}$ , un carbonate ou bicarbonate de  $-\text{N} \begin{matrix} \text{R}^7 \\ \text{R}^8 \end{matrix}$  ou un carbonate ou bicarbonate de  $-\text{CH}_2\text{N} \begin{matrix} \text{R}^7 \\ \text{R}^8 \end{matrix}$  (où  $R^7$  et  $R^8$  sont chacun un radical méthyle, éthyle ou n-propyle, et M est un métal

alcalin);  $R^6$  est un radical hydrocarboné de 1 à 8 atomes de

carbone; D est  $-(CH_2)_n-$  (où  $n$  est un entier de 1 à 4), 

5



10

$-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{COOM}$ ,  $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^7 \\ \text{R}^8 \end{array}$ ,  $-\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^7 \\ \text{R}^8 \end{array}$ , un carbonate ou bicarbonate

de  $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^7 \\ \text{R}^8 \end{array}$  ou un carbonate ou bicarbonate de  $-\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^7 \\ \text{R}^8 \end{array}$ ,

15

$-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^7 \\ \text{R}^8 \end{array}$ , un carbonate ou bicarbonate de  $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^7 \\ \text{R}^8 \end{array}$  ou  $-\text{COOM}$ ),

est ajoutée dans une quantité de 0,3 à 3 moles par atome-gramme de palladium.

20

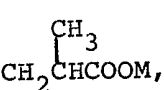
8.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction dans l'étape i) est mise en oeuvre tout en introduisant le butadiène en continu ou de façon intermittente dans le système réactionnel, de façon à maintenir la concentration de butadiène dans le système réactionnel à une valeur allant de 0,1 à 10% en poids.

25

9.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de réaction est de 50 à 110°C.

30

10.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel on met en oeuvre une phosphine de formule (I), dans laquelle  $R^1$  est un radical hydrocarboné aromatique;  $n$  est 0 ou 1,  $x$  est 0, 1 ou 2,  $y$  est 0 ou 1 et  $z$  est 0, 1, 2 ou 3, à condition que  $y$  et  $z$  ne soient pas ensemble égaux à 0 et que  $x + y + z = 3$ ;

A est , et B est  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{COOM}$ ,  $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$  ou un carbonate ou bicarbonate de  $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$ .

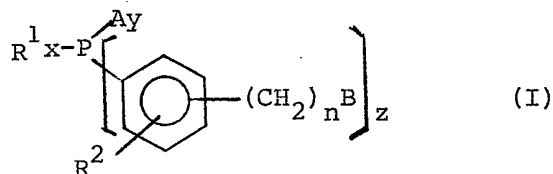
35

11.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent d'extraction utilisé dans l'étape ii) est un hydrocarbure aliphatique saturé choisi parmi le n-pentane et le n-hexane ou un hydrocarbure alicyclique choisi parmi le cyclohexane et le méthylcyclohexane.

12.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration d'octadiénol dans le mélange réactionnel dans l'étape ii) est égale à 0,5 à 2 moles/litre.

13.- Procédé de préparation de n-octadiénol, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

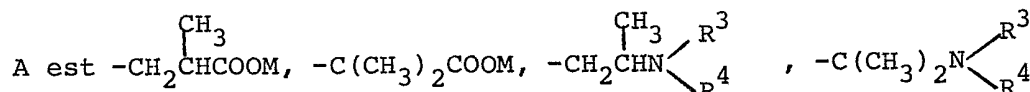
i) on fait réagir du butadiène avec de l'eau dans une solution contenant de l'eau, un carbonate et/ou bicarbonate d'une amine tertiaire monodentée ayant une constante de basicité (pKa) d'au moins 7 et du sulfolane dans des quantités en poids allant de 25 à 60%, 2 à 30% et 30 à 65%, respectivement, basées sur le mélange réactionnel résultant, en présence (A) de palladium ou d'un composé de palladium dans une quantité de 0,5 à 20 milli-atome-grammes, calculée sur la base d'atome de palladium par litre de solution de sulfolane, et (B) d'une phosphine monodentée de formule :



20

(dans laquelle  $\text{R}^1$  est un radical hydrocarboné aliphatique, alicyclique, ou aromatique substitué ou non substitué de 1 à 8 atomes de carbone;  $\text{R}^2$  est de l'hydrogène, un radical méthyle, nitro, cyano, méthoxy ou un halogène;  $n$  est 0 ou 1,  $x$  est 0, 1 ou 2, et  $y$  et  $z$  sont chacun 0, 1, 2 ou 3, à condition que  $y$  et  $z$  ne soient pas ensemble égaux à 0 et que  $x + y + z = 3$ ;

25



30

un carbonate ou bicarbonate de  $-\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HN} \begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$  ou un carbonate

ou bicarbonate de  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$  et B est  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{COOM}$ ,

35

$-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$  ou un carbonate ou bicarbonate de  $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$  (où  $\text{R}^3$  et  $\text{R}^4$

sont chacun un radical méthyle, éthyle ou n-propyle et M est un métal alcalin), dans une quantité de 10 à 50 moles par atome-gramme de palladium, afin de former du n-octadiénol;

ii) on soumet au moins une partie du mélange réactionnel obtenu dans l'étape i) à une extraction avec un hydrocarbure aliphatique saturé, un hydrocarbure monooléfinique ou un hydrocarbure alicyclique; et

5           iii) on recycle au moins une partie du résidu d'extraction obtenu dans l'étape ii) et qui contient les constituants catalyseurs, vers l'étape i).

14.- Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le carbonate et/ou bicarbonate d'amine tertiaire monodentée est du bicarbonate et/ou bicarbonate de triéthylamine.

15.- Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la réaction de l'étape i) est réalisée en introduisant du butadiène en continu ou de façon intermittente au système réactionnel, de façon à maintenir la concentration en butadiène du système réactionnel à une valeur allant de 0,1 à 10% en poids.

16.- Procédé selon la revendication 13, mettant en oeuvre une phosphine monodentée de formule (I), dans laquelle  $R^1$  est un radical hydrocarboné aromatique;  $n$  est 0 ou 1,  $x$  est 0, 1 ou 2,  $y$  est 0 ou 1 et  $z$  est 0, 1, 2 ou 3, à condition que  $y$  et  $z$  ne soient pas ensemble égaux à 0, et que

$x + y + z = 3$ ; A est  $-\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{COOM}$  et B est  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{COOM}$ ,  $-\text{N}\begin{matrix} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{matrix}$

25 ou un carbonate ou bicarbonate de  $-\text{N}\begin{matrix} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{matrix}$ .

17.- Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la phosphine monodentée de formule (I) est choisie

30 parmi  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$ ,

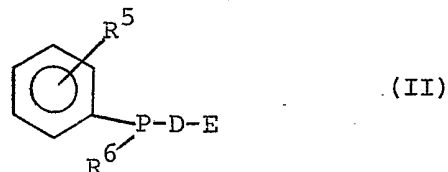
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na})_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K})_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li})_2$

35  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COONa}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOK}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOLi}$ ,

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COONa}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOK}$  et

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOLi}$ .

18.- Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'une phosphine bidentée de formule :



(dans laquelle R<sup>5</sup> est de l'hydrogène, un radical méthyle,

10 cyano, méthoxy, nitro, un halogène, -SO<sub>3</sub>M, -COOM, -N $\begin{matrix} R^7 \\ R^8 \end{matrix}$ ,

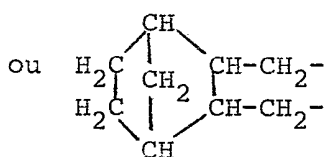
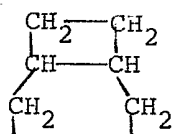
10 -CH<sub>2</sub>N $\begin{matrix} R^7 \\ R^8 \end{matrix}$ , un carbonate ou bicarbonate de -N $\begin{matrix} R^7 \\ R^8 \end{matrix}$  ou un

15 carbonate ou bicarbonate de -CH<sub>2</sub>N $\begin{matrix} R^7 \\ R^8 \end{matrix}$  (où R<sup>7</sup> et R<sup>8</sup> sont chacun

un radical méthyle, éthyle ou n-propyle, et M est un métal

15 alcalin); R<sup>6</sup> est un radical hydrocarboné de 1 à 8 atomes de

carbone; D est -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (où n est un entier de 1 à 4),



et E est -P $\begin{matrix} R^6 \\ R^6 \end{matrix}$  (où R<sup>9</sup> est

25 -SO<sub>3</sub>M, -COOM, -N $\begin{matrix} R^7 \\ R^8 \end{matrix}$ , -CH<sub>2</sub>N $\begin{matrix} R^7 \\ R^8 \end{matrix}$ , un carbonate ou bicarbonate

de -N $\begin{matrix} R^7 \\ R^8 \end{matrix}$  ou un carbonate ou bicarbonate de -CH<sub>2</sub>N $\begin{matrix} R^7 \\ R^8 \end{matrix}$ ),

30 -N $\begin{matrix} R^7 \\ R^8 \end{matrix}$ , un carbonate ou bicarbonate de -N $\begin{matrix} R^7 \\ R^8 \end{matrix}$  ou -COOM),

est ajoutée dans une quantité de 0,3 à 3 moles par atome-gramme de palladium.

19.- Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la température de réaction est comprise entre 50°C et

35 110°C.

20.- Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'agent d'extraction utilisé dans l'étape ii) est un hydrocarbure aliphatique saturé choisi parmi le n-pentane et

le n-hexane ou un hydrocarbure alicyclique choisi parmi le cyclohexane et le méthylcyclohexane.

21.- Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la concentration en n-octadiénol du mélange réactionnel de l'étape i) est égale à une valeur allant de 0,5 à 2 moles/litre.

22.- n-octadiénol tel qu'obtenu par mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1 ou 13.